

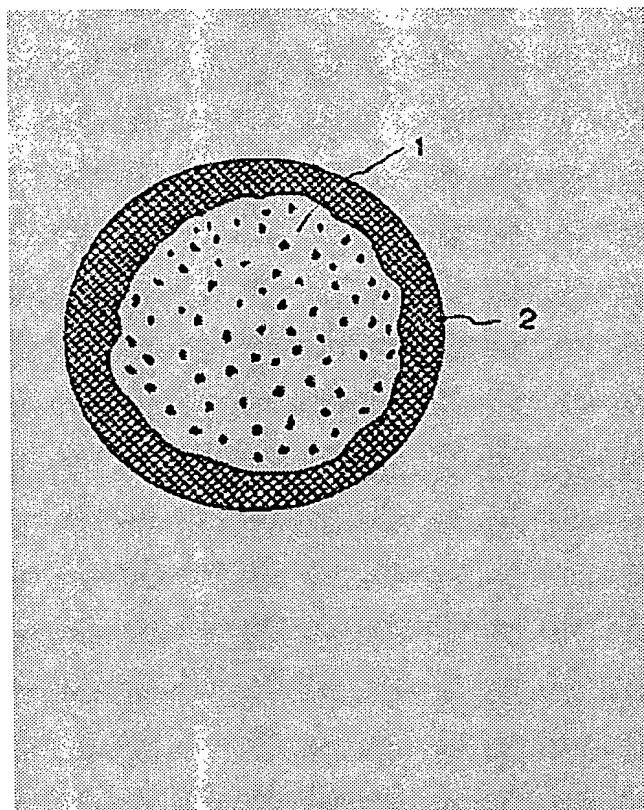
NICKEL ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

Patent number: JP3078965
Publication date: 1991-04-04
Inventor: WATADA MASA HARU; others: 02
Applicant: YUASA BATTERY CO LTD
Classification:
- international: H01M4/32; H01M4/52
- european:
Application number: JP19890216686 19890822
Priority number(s):

Abstract of JP3078965

PURPOSE: To prevent the swelling of an electrode by simultaneously adding at least one of zinc, cadmium, and magnesium, and cobalt in the form of a solid solution to nickel hydroxide powder and furthermore forming a cobalt oxyhydroxide layer thereon.

CONSTITUTION: At least one of zinc, cadmium, and magnesium, and cobalt are simultaneously added to nickel hydroxide powder 1 in the form of a solid solution, and a cobalt oxyhydroxide layer 2 is formed thereon. Hydrogen bonding between active material layers is strongly retained, and passing of cations and water molecules through an active material is blocked. By the synergistic effect of these two functions, increase in internal pore volume and the swelling of an electrode are avoided.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-78965

⑬ Int. Cl.³

H 01 M 4/32
4/52

識別記号

庁内整理番号

8222-5H
8222-5H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質

⑯ 特 願 平1-216686

⑰ 出 願 平1(1989)8月22日

⑱ 発 明 者	綿 田	正 治	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	大 西	益 弘	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑱ 発 明 者	押 谷	政 彦	大阪府高槻市城西町6番6号	湯浅電池株式会社内
⑰ 出 願 人	湯浅電池株式会社		大阪府高槻市城西町6番6号	

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質

2. 特許請求の範囲

水酸化ニッケル粉末に周期律第Ⅱ族元素である亜鉛、カドミウムおよびマグネシウムの1種以上とコバルトを同時に固溶体添加し、且つ表面にオキシ水酸化コバルト層を形成させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質に関するものである。

従来技術とその問題点

近年、ポータブルエレクトロニクス機器の小型軽量化に伴い、その電源である電池にも高エネルギー密度化が望まれている。また、機器の使用範囲の拡大から、広域温度範囲で、特に高温で安定した性能の電池が求められている。

第一の高エネルギー化の問題であるが、従来のアルカリ電池の電極は、焼結式電極と書われているものであり、その正極のエネルギー密度は約400mAh/ccが限界である。更に、高容量化を目的として、ここ数年ペースト式電極の開発がなされて来ている。例えば、95%以上の多孔度を持つニッケル繊維多孔体や発泡金属多孔体を電極基板とし、水酸化ニッケル粉末と利用率向上のための添加剤である一酸化コバルト粉末や金属コバルト粉末の混合物をペースト液状とし、その基板に直接充填し正極とする試みがある。また、従来の水酸化ニッケル粉末は非常に多孔性に富む粒子であり、その内部細孔容積比率は30%にも及ぶ。この内部細孔容積の発達を抑制し、更に高密度の水酸化ニッケル粉末の開発も行われつつある。これらの開発により、正極のエネルギー密度は500~600mAh/ccにまで高められて来ている。

第二の高温対策としては、従来水酸化ニッケル粉末にコバルトを固溶体添加して、高温での

充電効率を向上させるという方策が取られている。

しかしながら、水酸化ニッケル粉末、特に内部細孔容積の発達を抑制した高密度水酸化ニッケル粉末をペースト式電極に用いた場合、充放電サイクルを繰り返すと電極膨潤を引き起こし、電池寿命の短命化を招く。そこで、この電極膨潤を防止するために、各種の添加剤、例えば、水酸化カドミウムや水酸化亜鉛等が単独で固溶体添加されているが、完全には電極膨潤を抑制するには至っていない。また、充放電サイクルを繰り返すに伴い、内部細孔容積が増大し、水酸化ニッケル粉末の見掛け密度（スラッピング密度）が低下して活物質の密度低下を生じるといふ欠点があり、結果として電極の高エネルギー密度化を阻害し信頼性の低いものになっている。

また、少量のコバルトの固溶体添加だけでは、高圧性能は向上するものの、電極膨潤を抑制出来ず、少なくとも20%以上の水酸化ニッケル粉末への固溶体添加が必要となる。このため、

と γ -NiOOH（密度：3.799/g/cc）がある。電極膨潤は、この低密度の γ -NiOOHが生成する時に生じる結晶歪みにより、活物質の内部細孔容積が増大するために生じる。従って、 γ -NiOOHの生成に伴う内部細孔容積の増大を抑制することにより、電極膨潤が防止出来ることとなる。

γ -NiOOHは、以下のような過程で生成する。充電過程で初めに生成するのは β -NiOOHであり、この β -NiOOHは、ニッケルカドミウム系の層間が水素結合した結晶構造を持つ。更に充電（酸化）が進行すると、層間に電解液中のカチオンや水分子がインターカレーション（層間進入）して、層間距離が拡大した複面体晶系の構造へと移行し低密度の γ -NiOOHが生成する。即ち、結晶の層間へのカチオンや水分子のインターカレーションが γ -NiOOH生成の原因であり、これを阻止すれば γ -NiOOHの生成に伴う内部細孔容積の増大および電極膨潤を阻止することが可能となる。

容量低下や著しい放電電圧の低下が生じるといふ問題がある。

発明の目的

本発明は上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積の充放電に伴う増大を抑制し、電極寿命の主要因である電極膨潤を防止し、且つ温度特性の優れたアルカリ蓄電池用ニッケル電極用活物質を提供することを目的とするものである。

発明の構成

本発明は、上記目的を達成するべく、

水酸化ニッケル粉末に周期律第Ⅱ族元素である亜鉛、カドミウムおよびマグネシウムの1種以上とコバルトを同時に固溶体添加し、且つ表面にオキシ水酸化コバルト層を形成させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質である。

作用

水酸化ニッケルの充電生成物には、二つの結晶形態、即ち、 β -NiOOH（密度：4.68 g/cc）

従って、電極膨潤を阻止するには、次の二つの事が有効な方策となる。

- (1) 水酸化ニッケル活物質自体の結晶層間の水素結合性を強めて、カチオンや水分子の層間への進入を阻止する。
- (2) 水酸化ニッケル活物質と電解液との間に、カチオンや水分子が通過するのを阻止する第3層を設ける。

本発明は、(1)周期律第Ⅱ族元素である亜鉛、カドミウムおよびマグネシウムを水酸化ニッケル粉末に固溶体添加することにより、活物質の層間の水素結合性を強め保持することが出来、(2)水酸化ニッケル粉末の表面にオキシ水酸化コバルト層を形成させることにより、外部からのカチオンや水分子の活物質への通過が阻止出来るという、二つの相乗作用によって内部細孔容積の増大および電極膨潤を阻止するものである。また、この相乗作用により、少量のコバルトの固溶体添加でも、電極膨潤しない高圧性能の優れたニッケル電極が可能となる。

実施例

以下、本発明における詳細を実施例について説明する。

硫酸ニッケルに少量の硫酸亜鉛および硫酸コバルト塩を加えた水溶液に、硫酸アンモニウム塩を添加し、ニッケル、コバルトおよび亜鉛のアンミン錯イオンを形成させる。この液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下し、コバルトと亜鉛が固着した水酸化ニッケル粉末を析出させた。次に、この粉末の表面にオキシ水酸化コバルト層を形成させる一方法として、硫酸コバルト塩の水溶液にこの粉末を加えて、前記と同様の方法で水酸化コバルトを表面部に析出・コーティングさせた後、その粉末を酸化剤たとえば過酸化水素の水溶液で処理して、表面層の水酸化コバルトのみをオキシ水酸化コバルトに酸化し、本発明の活物質粉末を得た。別法として、コバルト塩を溶解したアルカリ水溶液中に放置し、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層をコーティングさせた後、前記と同様の酸化処

した。また、充放電電圧：0V、20Vと45Vにて、容量試験を行った。

第2図は、表面にオキシ水酸化コバルト層を設けない無添加の水酸化ニッケル電極を充放電した時の各種変化を示した。充放電の繰り返により γ -NiOOHの生成率が増加し、それに比例して活物質の内部細孔容積が増大し、電極厚みの増加（電極膨潤）を引き起こしているのが分かる。また、内部細孔容積の増大によりラッピング密度が低下している。

第3図は、その時の活物質の内部細孔容積分布（細孔径分布）であり、細孔半径：30～100Åの細孔容積の顕著な増大が認められる。このように、活物質の内部細孔容積は、電極膨潤度の直接の尺度であり、その大きさや細孔径分布を見ることにより詳細に電極膨潤度を評価できる。

電極膨潤度に対する水酸化ニッケル粉末への亜鉛等の固着体添加の効果およびオキシ水酸化コバルトの表面層の効果を見るために、前記の

理を行っても良い。第1図に、本発明の活物質粉末の構造モデル図を示した。ここで1は亜鉛、カドミウム、コバルトを固着体添加した水酸化ニッケル粉末、2はオキシ水酸化コバルト層である。

また、比較のため、同様の工程でコバルトや亜鉛を添加しない活物質粉末および表面部にオキシ水酸化コバルト層を設けていない活物質粉末も作成した。

このようにして作成した活物質粉末を、増粘剤として2重量%のメチルカルボキシセルロース（CMC）を溶解させた水溶液の30重量%と均一に混合してペースト液とした。このペースト液を多孔度95%のニッケル線維基板に充填して、乾燥後所定の厚みにプレスし試験用ニッケル電極とした。このニッケル電極にカドミウム電極を対極として単電池を構成し、充放電を繰り返した。電解液は比重1.26の水酸化カリウム水溶液、充電は運動容量の150%、放電は、酸化第二水銀参照電極に対し0ボルトと

ニッケル電極について充放電後の活物質の内部細孔容積分布を調べた。その結果を第4図に示した。ここでAは充電前の細孔容積分布を示し、B、C、D、Eは充電後の細孔容積分布を示す。Aは粉末組成にかかわらずほぼ同じである。Bは亜鉛固着体添加+オキシ水酸化コバルト表面層、Cは亜鉛固着体添加のみ、Dはオキシ水酸化コバルト表面層のみ、Eは水酸化ニッケル（無処理）のみである。電極膨潤度の尺度である細孔半径：30～100Åの細孔容積の増大は、亜鉛の固着体添加のみでも、あるいはオキシ水酸化コバルト表面層のみでも、ある程度まで抑制でき、その効果は前者の方が大きいのが分かる。しかしながら、その抑制効果は不充分であり、内部細孔容積の増大を完全に押さえ切るには至らない。これに対して、本発明の如く水酸化ニッケルに亜鉛を固着体添加し、且つ、オキシ水酸化コバルト表面層を設けた活物質では、その相乗効果により、細孔半径：30～100Åの細孔容積の増大がなく、電極膨潤度はほぼ完

全に抑制されている。また、X線解析により γ -H100Hの生成は認められなかった。このことは、亜鉛以外のカドミウムやマグネシウムおよびコバルト共存下の固溶体添加についても同様であった。

また、水酸化ニッケル粉末に亜鉛とカドミウムを同時に固溶体添加したものについても、それぞれを単独で添加したものと殆ど変わりはない。

第5図は、本発明による活物質の充放電サイクルに伴うタッピング密度の変化を示したものである。水酸化ニッケル粉末に亜鉛等の添加をせず、また、オキシ水酸化コバルト表面層を設けない場合には、サイクルに伴い活物質の密度が大きく低下し、電極としての高エネルギー密度性を保持できない。これに対して、本発明品は初期若干の密度低下があるもののその程度は小さく、実用範囲である300サイクルにおいても高エネルギー密度性を保持した。特に、水酸化ニッケル粒子の内部細孔容積の発達を抑制

した高密度粉末においては、本発明の如く、亜鉛等の固溶体添加とオキシ水酸化コバルト層が電極膨潤の抑制には必要不可欠であるのが分かる。

水酸化ニッケル粉末への亜鉛等の全添加量は、水酸化ニッケルに対して3~10重量%、また、オキシ水酸化コバルトの被覆量は1~10重量%が電極膨潤の抑制に効果的であった。

亜鉛とコバルトを水酸化ニッケルに固溶体添加し、オキシ水酸化コバルト表面層を設けた本発明の活物質の温度特性を第6図に示した。本発明品は、45℃の高温においても90%以上の活物質利用率を示し、電極膨潤も生じることなく0~45℃の温度範囲で安定な性能を示した。

亜鉛の替わりにカドミウムやマグネシウム、あるいはそれらの組合わせでも良い。コバルト単独の固溶体添加のみでは、低温にて γ -H100Hが生成し電極膨潤の抑制には効果はなかった。発明の効果

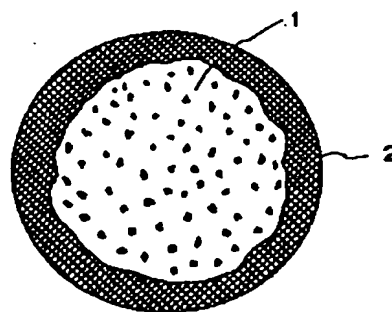
上述した如く、本発明は水酸化ニッケル粉末の内部細孔容積の充放電に伴う増大を抑制し、電極寿命の主要因である電極膨潤を防止し、且つ温度特性の優れたアルカリ蓄電池用ニッケル電極用活物質を提供することができるので、その工業的価値は極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

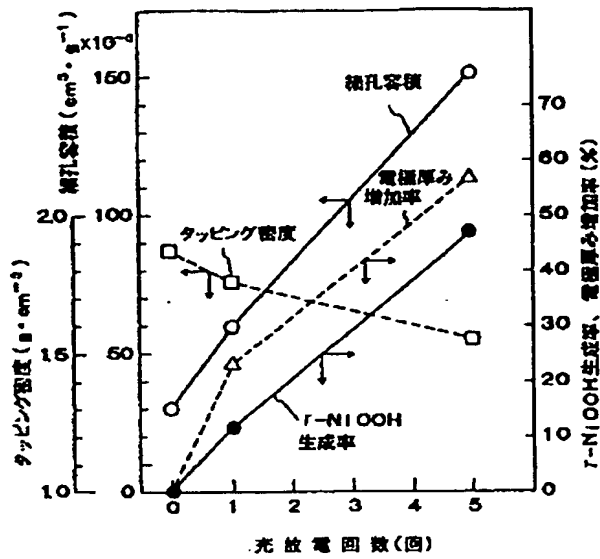
第1図は本発明の活物質の構造モデル図である。第2図は従来の水酸化ニッケル電極の充放電に伴う各種物性の変化を示した図である。第3図は従来の水酸化ニッケル活物質の内部細孔容積分布の変化を示した図である。第4図は本発明の活物質と従来の活物質の内部細孔容積分布の変化を比較した図である。第5図は本発明の活物質と従来の活物質の充放電サイクル特性を示した図である。第6図は本発明の活物質の温度特性を示した図である。

出願人 湯浅電池株式会社

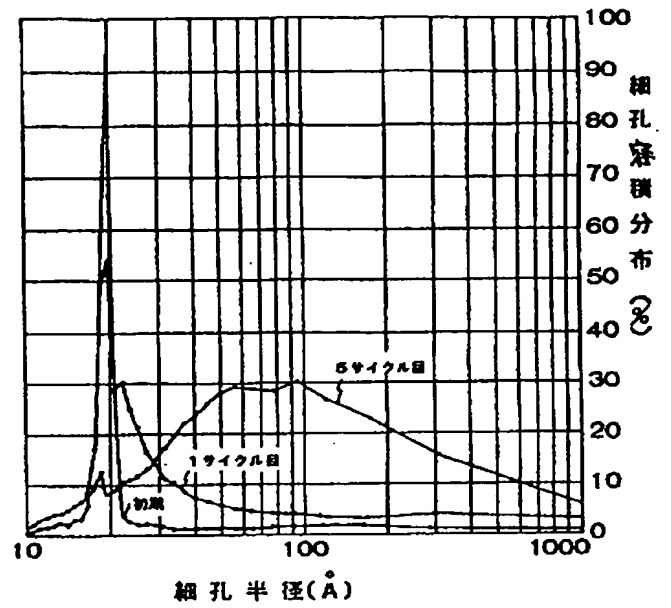
第1図



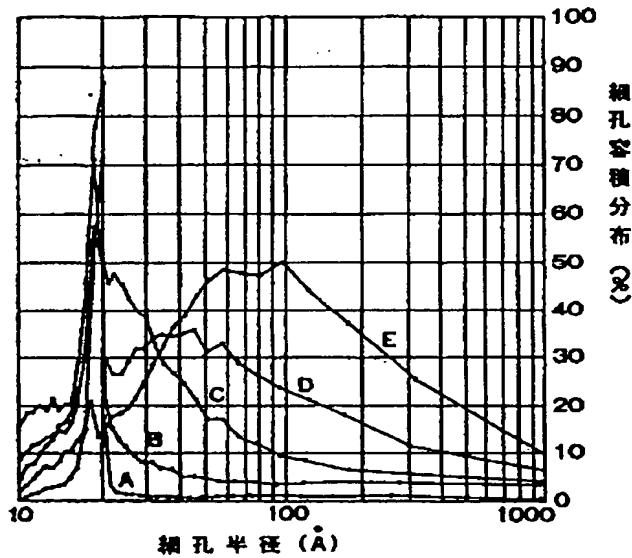
第2図



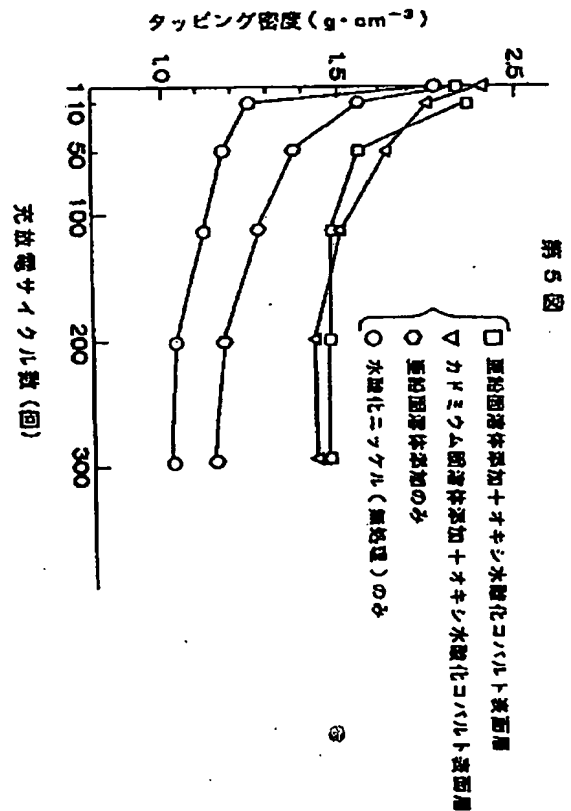
第3図



第4図



- A : 充電前
 B : 亜鉛固溶体添加+オキシ水酸化コバルト表面層(充電後)
 C : 亜鉛固溶体添加のみ(充電後)
 D : オキシ水酸化コバルト表面層のみ(充電後)
 E : 水酸化ニッケル(無処理)のみ(充電後)



第6図

